

PTO 00-0159

CY=JP DATE=19960319 KIND=A  
PN=08-073515

CONJUGATE DIOLEFIN POLYMERIZATION METHOD  
[Kyoeki jio refin no jugoho]

Nobuhiro Tsujimoto, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. November 1999

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	08-073515
DOCUMENT KIND	(12):	A
	(13):	PUBLISHED UNEXAMINED PATENT APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	08-073515 [WITHOUT GRANT]
PUBLICATION DATE	(45):	[WITH GRANT]
APPLICATION NUMBER	(21):	06-190788
APPLICATION DATE	(22):	19940812
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C 08 F 4/54 36/04
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTOR	(72):	Nobuhiro Tsujimoto, Kan'ichi Hongyo, Kazuhiro Akikawa, and Chikara Kotani
APPLICANT	(71):	Ube Kosan K.K.
TITLE	(54):	CONJUGATE DIOLEFIN POLYMERIZATION METHOD
FOREIGN TITLE	[54A]:	Kyoeki jiorefin no jugoho

[Claims]

/2\*

[Claim 1]

Conjugate diolefin polymerization method that polymerizes a conjugate diolefin using a catalyzer consisting of materials (a) - (d) described below.

(a) Metallic compound in the group 3B of periodic table

(b) Organic aluminum compound expressed as  $AlR^1R^2R^3$  (where  $R^1$  and  $R^2$  are same or different hydrocarbon groups, and  $R^3$  may be the same material as  $R^1$  or  $R^2$  or different material).

(c) Aluminoxane

(d) Compound containing at least one halogen atom

[Detailed explanation of this invention]

[0001] [Industrial field]

This invention pertains to a method that produces polymer or copolymer having a high *sis*-1,4 structure using a conjugate diolefin or conjugate diolefin mixture. Particularly, this invention pertains to an improvement of catalyzer for producing a polymer or copolymer containing a high *sys*-1,4 structure.

[0002] [Conventional technology]

As a method for obtaining a conjugate diolefin polymer such as high *sys*-1,4 structure polybutadiene, a catalyzer consisting of a transfer metal compound and organic metal is conventionally used. Examples of such combinations are titanium compound and organic aluminum, and nickel compound and 3-boric fluoride and organic aluminum compound.

---

\* Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

[0003]

An example of polymerization catalyzer containing a metallic compound in the 3B group of periodic table are a catalyzer system prepared from ① metallic compounds in the 3B group of periodic table such as cerium octanoate, ② alkyl aluminum halide and trialkyl aluminum such as di-isobutyl aluminum halide, and ③ aluminum halide such as ethyl aluminum dichloride (refer to Patent No. 47-14729). Particularly, the patent indicated that the catalyzer activity could be increased when a catalyzer was aged under the existence of butadiene.

[0004]

Patent No. 62-1404, 63-64444, and 1-16244 reported a method that increases the catalyzer activity by increasing the solubility of compounds into a polymer solvent consisting of rare earth elements. Furthermore, Patent No. 4-2601 reported that a catalyzer system consisting of a metallic compound of group 3B in the periodic table, trialkyl aluminum or aluminum halide, and organic halogen derivative could provide higher activities in polymerizing 1,3-butadiene compared with the conventional method. In addition, the Polymer Communication (Polymer Communication 32, No. 17, p. 514, 1991) reported that the polymerization activity could increase when a transfer metallic compound, such as neodium compound or titanium, and methyl aluminoxane were used.

[0005] [Problems to be solved by this invention]

However, the conventional catalyzer systems containing metallic compounds in the group 3B of periodic table cannot

provide sufficient activities as catalyzers. For example, compared with the activity of a catalyzer mainly consisting of a cobalt compound, the activities of these catalyzers are far less. In addition, the polymer obtained by a catalyzer system containing a metallic compound of group 3b in the periodic table results in wide molecular distribution, thereby reducing the friction resistance and impact resilience ratio. Furthermore, with the polymerization using a neodymium compound/transfer metallic compound and aluminoxane, a large volume of expensive aluminoxane must be used, which is not industrially cost effective. This invention was developed to solve these problems. The purpose of this invention is to provide a conjugate diolefin polymerization method utilizing a new catalyzer system so that a polymer with a narrow molecular distribution can be produced at an increased productivity, thereby not requiring a large volume of expensive aluminoxane even when the catalyzer contains a metallic compound in the 3B group of periodic table.

[0006] [Method to solve the problems]

To achieve the purpose described above, this invention provides a conjugate diolefin polymerization method that polymerizes a conjugate diolefin using a catalyzer consisting of materials (a) - (d) described below.

(a) Metallic compound in the group 3B of periodic table

(b) Organic aluminum compound expressed as  $AlR^1R^2R^3$  (where  $R^1$  and  $R^2$  are same or different hydrocarbon groups, and  $R^3$  may be the same materials as  $R^1$  or  $R^2$  or different material).

(c) Almino-oxane

(d) Compound containing at least one halogen atom

[0007]

The following explains the catalyzer components based on this invention:

The metal [i.e., substance (a) in this invention] which is the 3B group metal in the periodic table is selected from element No. 21 - element No. 103 in the group 3B of periodic table.

Preferred materials are neodium, praseodymium, cerium, lanthanum, gadolinium or a mixture of these materials, where neodium is most preferred. 57-64

[0008]

The metallic compounds in the group 3B of periodic table are carboxylic acid salt, alkoxide,  $\beta$ -diketone complex, phosphoric acid salt, and phosphite in the group 3B of the periodic table, where carboxylic acid salt is particularly preferred.

[0009]

The carboxylic acid salt of the metals in the 3B group of periodic table is expressed as Expression  $(R^4CO_2)_3$  (M is a metal in the 3B group of periodic table) where  $R^4$  designates a hydrocarbon substitution group having 1 - 20 carbons, preferably a saturated or unsaturated alkyl group, which is straight chain type, branched type, or circular type, and the carboxyl group is bonded to the first, second, or third carbon atom. Practical examples are octaic acid, 2-ethyl-hexanoic acid, oleic acid, stearic acid, benzoic acid, naphtheic acid, and Versatic acid

(product name of Shell Chemical; carboxylic acid whose carboxyl group is bonded to a third class carbon atom). 2-ethyl-hexaic acid and Versatic acid are preferred among these materials.

13

[0010]

The alkoxide of a metal in the 3B group of periodic table is a material expressed as  $(R^4C)_3$  (M and  $R^4$  are the same materials as described above). Examples of alkoxy groups expressed as  $R^4O$  are 2-ethyl-hexyl alkoxy, oleic alkoxy, stearyl alkoxy, phenoxy, and benzyl alkoxy groups. 2-ethyl-hexyl alkoxy and benzyl alkoxy groups are particularly preferred among these materials.

[0011]

Examples of  $\beta$ -diketone complex metal in the 3B group of periodic table are acetyl acetone, benzoyl acetone, propionitryl acetone, Valeric acetone, and ethyl acetyl acetone complexes, where acetyl acetone and ethyl acetyl acetone complexes are particularly preferred.

[0012]

Examples of phosphoric acid salt or phospholite of the metal in the group 3B of periodic table are salts, such as phosphoric acid bis (2-ethylhexyl), phosphoric acid bis (1-methyl heptyl), phosphoric acid bis (p-nonylphenyl), phosphoric acid bis (polyethylene glycol-p-nonylphenyl), phosphoric acid (1-methylheptyl) (2-ethylhexyl), phosphoric acid (2-ethylhexyl) (p-nonylphenyl), 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl, 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-p-nonylphenyl, bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid, bis(1-methylheptyl) (phosphoric acid, bis (p-

nonylphenyl) phosphic acid, (1-methyl heptyl)(2-ethylhexyl) phosphoric acid, (2-ethylhexyl)(p-nonylphenyl) phosphoric acid, where salts of phosphoric bis (2-ethylhexyl), phosphoric acid bis (1-methylheptyl), 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl, and bis (2-ethylhexyl) phosphic acid are particularly preferred.

[0013]

The most preferred material of those substances described above is phosphoric acid salt of neodium or carboxylic acid salt of neodium, where carboxylic acid salts, such as 2-ethyl-hexanoic acid salt of neodium and Versatic acid salt of neodium, are particularly preferred.

[0014]

Examples of organic aluminum compounds expressed as  $AlR^1R^2R^3$  which is the substance (b) of this invention are trimethyl aluminum, triethyl aluminum, triisopropyl aluminum, tri-isobutyl aluminum, trihexyl aluminum, tricyclohexyl aluminum, diethyl aluminum halide, and diisobutyl aluminum halide, where triethyl aluminum, triisobutyl aluminum, diethyl aluminum halide, and diisobutyl aluminum halide are preferred. The material may be a mixture of these substances.

[0015]

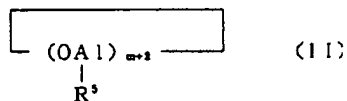
The aluminoxane which is the substance (c) of this invention is a compound expressed as Expression (I) or (II) described below.



[0016] [Chemical 1]



[0017] [Chemical 2]



[0018]

(where  $\text{R}_5$  is a hydrocarbon group, and  $m$  is a 2 or greater integer).

[0019]

With aluminoxane expressed as Expression (I) or (II), the hydrocarbon group expressed as  $\text{R}_5$  may be a methyl, ethyl, propyl, or butyl group, where a methyl or ethyl group is preferred, and the methyl group is most preferred. "m" should be a 2 or greater integer, preferably a 5 or greater integer, and most preferably an integer within a range of 10 - 100. Practical examples of aluminoxane are methyl aluminoxane, ethyl aluminoxane, propyl aluminoxane, and butyl aluminoxane.

[0020]

The compound having at least one halogen atom which is the substance (d) of this invention is a halide (alkyl) aluminum compound or organic halogen compound expressed as  $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}^6$  (where  $\text{X}$  designates a chlorine, boron, fluoride, or iodine;  $\text{R}^6$  designates a hydrocarbon substitution group having 1 - 8 carbons; and  $n$  is a natural number of 1 - 2).

[0021]

Examples of halide (alkyl) aluminum compounds expressed as  $AlX_nR^{6}_{3-n}$  are dimethyl aluminum chloride, diethyl aluminum chloride, diethyl aluminum bromide, diethyl aluminum iodide, diethyl aluminum fluoride, di-n-propyl aluminum chloride, di-n-butyl aluminum chloride, di-isobutyl aluminum chloride, methyl aluminum-di-chloride, ethyl aluminum-di-chloride, isobutyl aluminum-di-chloride, sesquimethyl aluminum chloride, sesquiethyl aluminum chloride, sesqui-isobutyl aluminum chloride, aluminum trichloride, aluminum tribromide, aluminum triiodide, aluminum trifluoride, and mixture of these materials.

[0022]

/4

Examples of organic halogen compounds described above are organic chloride compounds, such as benzoyl chloride, propinyl chloride, benzyl chloride, benzididene chloride, and tert-butyl chloride; organic boron compounds, such as benzoyl bromide, propionyl bromide, benzyl bromide, benzylidene bromide, and tert-butyl bromide; chlorodipheyl methane or chlorotriphenyl methane.

[0023]

As for the amount of catalyzer used in this invention, the amount of substance (a) should be 0.0001 - 1.0 mil mol per 100 g of conjugate diolefin monomer. If the amount is less than 0.0001 mil mol, satisfactory polymerization activity cannot be obtained; whereas an amount exceeding 0.1 mil mol elevates the catalyzer density and will require an ash-removal process. The amount of 0.005 - 0.1 mil. mol is particularly preferred. The ratio of

catalyzer substance in mol ratio of substance (a) to the substance (b) [atomic count per gram for substance (b)] should be 1 : 1 - 1 : 5000, preferably 1 : 5 - 1 : 1000, and more preferably 1 : 10 - 1 : 700; the ratio of substance (a) to substance (c) should be 1 : 10 - 1 : 5000, preferably 1 : 3 - 1 : 1000, and more preferably 1 : 5 - 1 : 700; the ratio of substance (a) to substance (d) should be 1 : 0.1 - 1 : 15, preferably 1 : 0.5 - 1 : 8, and more preferably 1 : 1 - 1 : 5; and the ratio of substance (b) to substance (c) should be 1 : 0.01 - 1 : 100, preferably 1 : 0.03 - 1 : 50, and more preferably 1 : 0.05 - 1 : 10. When the amount or ratio is not within the specified ranges, the obtained catalyzer cannot provide high activities, nor can a conjugate diolefin polymer having a narrow molecular distribution be provided.

[0024]

These catalyzers can be prepared by mixing substances (a), (b), (c), and (d) separately, or each catalyzer substance can be sequentially added to conjugate diolefin (which may be a mixture liquid of conjugate diolefin and polymer solvent; from here, the term "polymer" is used) in a polymer container. The catalyzer containing each substance is preferably aged under the existence or non-existence of conjugate diolefin prior to polymerization for reducing the molecular distribution and catalyzer activity, where the existence of conjugate diolefin is more preferred.

[0025]

As for the preparation sequence of each substance in the catalyzer, a metallic compound (a) in the 3B group of periodic table should be first mixed with organic aluminum compound (b) or aluminoxane (c) in order to reduce the catalyzer activity and molecular distribution. Examples of such sequences may be (a), (b), (c), and (d); (b), (a), (c), and (d); or (b), (a), (d), and (d). A part of substance (b) may be added to a polymer system, and the rest of substance (b) may be used for aging.

[0026]

When the catalyzer aging is performed under the existence of conjugate diolefin, the amount (mol ratio) of conjugate diolefin should be 0.1 or more, preferably 1 or more per amount of substance (a). When the catalyzer aging is performed separately from the polymerization system, the amount of conjugate diolefin to the amount of substance (a) should be 1000 or less, preferably 500 or less in mol ratio for easier handling of the process. If the amount of conjugate diolefin exceeds 1000 in mol ratio, the polymerization actually progresses to increase the viscosity of catalyzer, making it difficult to add the substance to the polymerization system. All the catalyzer substances do not always need to be premixed for aging. For example, after only 2 - 3 substances including substance (a) may be aged first, conjugate diolefin may be added to the polymer system, and remaining 1 - 2 substances may be added to the polymerization system. Another method is that 2 - 3 substances including

substance (a) are sequentially added to the polymerization system, and remaining 1 - 2 substances are added for initializing the polymerization process.

[0027]

The aging temperature should be 0 - 100°C, preferably 20 - 80°C. If it is below 0°C, the material cannot be sufficiently aged; whereas temperatures exceeding 100°C cause reduced catalyzer activity and widened molecular distribution. The aging period is not particularly limited. However, normally 0.5 minutes or longer are sufficient, and the prepared substance is stable for several days.

[0028]

The conjugate diolefin used in this invention contains a pair of conjugate double bonds. Examples are 1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-butadiene (isoprene), 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, and 1,3-hexadiene, among which 1,3-butadiene, isoprene, and 1,3-pentadiene are preferably used. Two or more kinds of these conjugate diolefin materials may be mixed. In this case, a copolymer is produced.

[0029]

The conjugate diolefin may be polymerized under the existence or non-existence of solvent. Examples of solvents used for this purpose are saturated aliphatic hydrocarbon, such as butane, pentane, hexane, and heptane; saturated cyclic hydrocarbon, such as cyclopentane and cyclohexane; mono-olefin, such as 1-butene and 2-butene; aromatic hydrocarbon, such as

benzene and toluene; and hydrocarbon halide, such as methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, trichloro ethylene, parchloro ethylene, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene, bromo benzene, and chloro toluene.

[0030]

The polymerization temperature should be  $-30 - 150^{\circ}\text{C}$ , preferably  $0 - 100^{\circ}\text{C}$ . The reaction may be a batch type or continuous type.

[0031]

To obtain the object polymer, after the polymerization reaction has reached a specific polymerization ratio, a regular polymerization termination agent is added to the polymer system to stop the reaction, and the created polymer is separated, washed, and dried according to the conventional technique.

[0032]

/5

The conjugate polyolefin polymer obtained by the method based on this invention may be used alone or mixed with other synthetic rubber or natural rubber. If necessary, it may be developed with oil, cured with a filler such as carbon black, curing agent, curing accelerator, and other conventional additives, and made into a product having mechanical and friction resistance characteristics (e.g., tire, hose, belt, and other industrial products). The polymer may be blended with other rubber materials.

[0033] [Operational examples]

The following explains the operational examples of this invention. Note that this invention is not limited to the examples described below. The microstructure of polybutadiene in the example was obtained from a 0.4 g/dl carbon disulfide solution by a Morelo method using an infrared spectrophotometer. The average molecular quantity in count (Mn) and average molecular count in weight (Mw) were obtained using a GPC 8010 System (product of Tosoh; column: KF-800D - KF-805L\*2), and the molecular quantity spreading/molecular quantity distribution (Mw/Mn) was computed. A 40°C, 2 g/liter tetrahydrofuran solution was used as measurement condition. The solvent and conjugate diolefin monomer were dehydrated using a molecular sieve 3A. To prepare a catalyzer solution, each catalyzer substance amount was adjusted to 15 times of the quantity needed for polymerization, and 1/15 of the amount was actually used for polymerization.

[0034] [Operational example 1]

After substituting a 50 ml flask with nitrogen, 9.5 ml of cyclohexane solution containing 14.25 mmol of di-isobutyl aluminum hydride, 1.31 ml of cyclohexane solution containing 1.5 mmol of 1,3-butadiene, and 1.5 ml of cyclohexane solution containing 0.15 mmol of Versatate (neodium salt of Versatate, product of Shell Chemical) were added in this order. The materials were stirred and aged for 10 minutes at room temperature. Then, 0.38 ml of toluene solution containing 0.75 mmol of methyl aluminoxane were added and aged for 10 minutes,

and 0.45 ml of cyclohexane solution containing 0.45 mmol of diethyl aluminum chloride were added and aged for 30 minutes. Consequently, a catalyzer solution was prepared.

[0035]

After a 1.5 liter glass autoclave was substituted with nitrogen, 700 ml of cyclohexane and 140 ml (87 g) of liquidified butadiene were introduced. Then, 1/15 (0.88 ml) of the prepared catalyzer solution was added and polymerized for 1 hour at 50°C. Then, by adding 10 ml of methanol solution containing 5% 2,6-bis (t-butyl)-4-methyl phenol (BHT), the reaction was stopped. The polymer was deposited using 1 liter of methanol, filtered, separated, and vacuum-dried at 40°C. Table 1 shows the amount of each catalyzer substance during polymerization as well as the analysis result of obtained polymer.

[0036] [Operational examples 2 - 4]

The same operation described in Operational example 1 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that the amounts of di-isobutyl aluminum hydride and methyl aluminoxane were modified as described in Table 1. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 1.

[0037] [Comparison example 1]

The same operation described in Operational example 1 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that the amount of di-isobutyl aluminum hydride was adjusted to 1.0 mmol during polymerization process and methyl



aluminoxane was not used. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 1. By eliminating methyl aluminoxane, the activity of the catalyzer was low, and molecular count distribution of obtained polymer was wide.

[0038] [Comparison example 2]

The same operation described in Operational example 1 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that the amount of methyl aluminoxane was adjusted to 1.0 mmol during polymerization process and di-isobutyl aluminum hydride was not used. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 1. By eliminating di-isobutyl aluminum hydride, the activity of the catalyzer was extremely low.

[0039] [Operational example 5]

The same operation described in Operational example 1 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that the amounts of catalyzer substances were modified as described in Table 1. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 1.

[0040] [Operational example 6]

The same operation described in Operational example 3 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that the catalyzer substances were added in the order of methyl aluminoxane, 1,3-butadiene, neodium Versatate, di-isobutyl aluminum hydride, and diethyl aluminum chloride. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 2.

[0041] [Comparison example 3]

The same operation described in Operational example 6 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that the amount of di-isobutyl aluminum hydride during the polymerization process was adjusted to 1.0 mmol, and methyl aluminoxane was not used. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 2.

[0042] [Comparison example 4]

The same operation described in Operational example 6 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that the amount of methyl aluminoxane during the polymerization process was adjusted to 1.0 mmol, and di-isobutyl aluminum hydride was not used. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 2.

[0043] [Operational example 7]

The same operation described in Operational example 3 was performed for preparing a catalyzer solution and for polymerizing the materials, except that the catalyzer substances were added in the order of di-isobutyl aluminum hydride, 1,3-butadiene, neodium Versatate, diethyl aluminum chloride, and methyl aluminoxane. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 3.

[0044] [Comparison example 5]

The same operation described in Operational example 7 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that the amount of methyl aluminoxane during the polymerization process was adjusted to 1.0 mmol, and

di-isobutyl aluminum hydride was not used. The analysis result of 16 the obtained polymer is shown in Table 3.

[0045] [Operational example 8]

The same operation described in operational example 3 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that diethyl aluminum chloride was replaced with tarshari butyl chloride. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 4.

[0046] [Operational example 9]

The same operation described in Operational example 3 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that neodium Versatate was replaced with neodium octoate. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 5.

[0047] [Operational example 10]

The same operation described in operational example 9 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that cyclohexane was replaced with benzene. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 6.

[0048] [Comparison example 6]

The same operation described in Operational example 10 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that the amount of di-isobutyl aluminum hydride during the polymerization process was adjusted to 1.0 mmol, and methyl aluminoxane was not used. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 6.

[0049] [Comparison example 7]

The same operation described in Operational example 10 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that the amount of methyl aluminoxane during the polymerization process was adjusted to 1.0 mmol, and diisobutyl aluminum hydride was not used. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 6.

[0050] [Operational example 11]

The same operation described in operational example 9 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that 1,3-butadiene during catalyzer preparation and 1,3-butadiene during polymerization were replaced with isoprene. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 7.

[0051] [Operational example 12]

The same operation described in Operational example 9 was performed for preparing a catalyzer solution and polymerizing the materials, except that 140 ml of 1,3-butadiene were replaced with a mixture of 70 ml of 1,3-butadiene and 70 ml of isoprene as a monomer for polymerization process. The analysis result of the obtained polymer is shown in Table 8. The copolymer composition was obtained by an H-NMR analysis

[0052] [Table 1]

	(1) 触媒成分組成					(2) 重合体 収量 (g)	(3) 重合活性 (g/mol-Nd·hr)	(4) ミクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> H (mmol)	BD (mmol)	NdV <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)							
(5) 実施例 1	0.95	0.1	0.01	0.05	0.03	15.0	1500	96.5	2.3	1.2	10.1	6.3
(5) 実施例 2	0.90	0.1	0.01	0.10	0.03	22.1	2210	96.6	2.2	1.2	12	5.7
(5) 実施例 3	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	50.7	5070	97.2	1.7	1.1	27	3.2
(5) 実施例 4	0.25	0.1	0.01	0.75	0.03	55.4	5540	97.4	1.6	1.0	49	2.7
(5) 実施例 5	0.74	0.1	0.002	1.0	0.006	33.8	16900	97.7	1.3	0.9	32	2.5
(6) 比較例 1	1.00	0.1	0.01	0	0.03	6.0	600	95.8	2.5	1.7	8.1	7.3
(6) 比較例 2	0	0.1	0.01	1.00	0.03	0.3	30	97.3	1.3	1.4	70	2.3

Key: 1) Catalyst substance composition; 2) Polymer yield; 3) Polymerization activity; 4) Micro structure; 5) Operational example; 6) Comparison example

[0053] [Table 2]

	(1) 触媒成分組成					(2) 重合体 収量 (g)	(3) 重合活性 (g/mol-Nd·hr)	(4) ミクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	MAO (mmol)	BD (mmol)	NdV <sub>3</sub> (mmol)	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> H (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)							
(5) 実施例 6	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	72.8	7280	96.6	2.0	1.5	34	2.8
(6) 比較例 3	0	0.1	0.01	1.00	0.03	6.6	660	95.5	2.7	1.8	8.5	7.1
(6) 比較例 4	1.00	0.1	0.01	0	0.03	0.6	60	97.2	1.8	1.0	60	2.5

Key: 1) Catalyst substance composition; 2) Polymer yield; 3) Polymerization activity; 4) Micro structure; 5) Operational example; 6) Comparison example

[0054] [Table 3]

17

	(1) 触媒成分組成					(2) 重合体 収量 (g)	(3) 重合活性 (g/nmol-Nd·hr)	(4) マイクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> H (nmol)	BD (nmol)	NdV <sub>3</sub> (nmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (nmol)	MAC (nmol)							
(5) 実施例 7	0.50	0.1	0.01	0.03	0.50	43.8	4380	97.5	1.5	1.0	29	3.5
(6) 比較例 1	1.00	0.1	0.01	0.03	0	6.0	600	95.8	2.5	1.7	8.1	7.3
(6) 比較例 5	0	0.1	0.01	0.03	1.00	0.1	10	96.1	2.5	1.5	6.3	19.0

Key: 1) Catalyst substance composition; 2) Polymer yield; 3) Polymerization activity; 4) Micro structure; 5) Operational example; 6) Comparison example

[0055] [Table 4]

	(1) 触媒成分組成					(2) 重合体 収量 (g)	(3) 重合活性 (g/nmol-Nd·hr)	(4) マイクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> H (nmol)	BD (nmol)	NdV <sub>3</sub> (nmol)	MAO (nmol)	<i>t</i> -BuCl (nmol)							
(5) 実施例 8	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	50.9	5090	97.2	1.8	1.0	30	3.7

Key: 1) Catalyst substance composition; 2) Polymer yield; 3) Polymerization activity; 4) Micro structure; 5) Operational example; 6) Comparison example

[0056] [Table 5]

	(1) 触媒成分組成					(2) 重合体 収量 (g)	(3) 重合活性 (g/mmol-Nd · hr)	(4) ミクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al <sup>i</sup> -Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)							
実施例 9 (5)	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	40.3	4030	97.0	2.0	1.0	25	4.0

Key: 1) Catalyst substance composition; 2) Polymer yield; 3) Polymerization activity; 4) Micro structure; 5) Operational example; 6) Comparison example

[0057] [Table 6]

	(1) 触媒成分組成					(2) 重合体 収量 (g)	(3) 重合活性 (g/mmol-Nd · hr)	(4) ミクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al <sup>i</sup> -Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)							
(5) 実施例 10	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	30.0	3000	96.8	2.2	1.0	19	3.0
(6) 比較例 6	1.00	0.1	0.01	0	0.03	4.0	400	95.5	2.6	1.9	6	5.5
(6) 比較例 7	0	0.1	0.01	1.00	0.03	0.1	10	96.9	1.6	1.5	45	3.0

Key: 1) Catalyst substance composition; 2) Polymer yield; 3) Polymerization activity; 4) Micro structure; 5) Operational example; 6) Comparison example

	(1) 触媒成分組成					(2) 重合体	Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al i-Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)	収量 (g)		
(3) 実施例 1	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	35.2	20	3.5

Key: 1) Catalyst substance composition; 2) Polymer yield; 3) Operational example

	(1) 触媒成分組成					(2) 重合体	(3) 共重合体組成 (%)		Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al i-Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)	収量 (g)	ブタジエン	イソブレン		
実施例 12 (4)	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	33.3	74	26	25	4.0

Key: 1) Catalyst substance composition; 2) Polymer yield; 3) Polymerization activity; 4) Operational example

Al i-Bu<sub>2</sub>H: Di-isobutyl aluminum hydride; BD: 1,3-butadiene; NdV<sub>3</sub>: Neodium versatate; Nd(Oct)<sub>3</sub>: Neodium octoate; NAO: Methyl aluminosilane; AlEt<sub>2</sub>Cl: Diethyl aluminum chloride; t-BuCl: t-butyl chloride; C: Sys-1,4 structure ratio (%); V: Vinyl-1,2 structure ratio (%); Mn: Average molecular count quantity; Mw: Average molecular weight quantity



[0061] [Effectiveness of this invention]

With the polymerization method of conjugate diolefin based on this invention, a high catalyzer activity can be obtained by a new catalyzer provided by this invention even when a metallic compound in the 3B group of periodic table is used. Therefore, a ash-removal process is not needed. Furthermore, the molecular distribution of the obtained polymer is narrow.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73515

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/54 36/04	M F G			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-190788	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月12日	(72) 発明者	辻本 信弘 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-157276	(72) 発明者	本行 乾一 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉研究所内
(32) 優先日	平6(1994)7月8日	(72) 発明者	秋川 和宏 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジオレフィンの重合法

(57) 【要約】

【目的】 触媒活性が高く、分子量分布の狭い共役ジオレフィンの製造法を提供することを目的とする。

【構成】 周期律表第3B族の金属化合物、有機アルミニウム、アルミノオキサンおよびハロゲン原子を有する化合物からなる新規な触媒系を用いて、共役ジオレフィンを重合することを特徴とする共役ジオレフィンの重合法に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 周期律表第3 B族の金属化合物、  
(b)  $A1R^1R^2R^3$  で表される有機アルミニウム化合物、

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は同一または異なる炭化水素基であり、 $R^3$  は水素または炭化水素基、但し、 $R^3$  は前記  $R^1$  または  $R^2$  と同一であっても異なっている。) )

(c) アルミノオキサン、

(d) 少なくとも1個のハロゲン原子を有する化合物、  
から構成される触媒を用いて、共役ジオレフィンを重合  
することを特徴とする共役ジオレフィンの重合法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、共役ジオレフィンまたは共役ジオレフィンの混合物を用いて、高シスー1、4構造を有する重合体または共重合体を製造する方法に関するものである。詳しくは、本発明は高シスー1、4構造を有する重合体または共重合体を製造するための触媒の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 高シスー1、4構造のポリブタジエン等の共役ジオレフィン重合体を得る方法として、遷移金属化合物と有機金属を組み合わせた触媒が知られており、例えばチタン化合物と有機アルミニウムの組合せ、コバルト化合物と有機アルミニウム化合物の組合せ、ニッケル化合物、3フッ化ホウ素及び有機アルミニウム化合物の組合せからなる触媒がよく用いられている。

【0003】 一方、周期律表第3 B族の金属化合物を用いた重合触媒としては、特公昭47-14729号には、①セリウムオクタノエート等の周期律表第3 B族の金属の化合物と②ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライドやトリアルキルアルミニウムと③エチルアルミニウムジクロライド等のアルミニウムハライドからなる触媒系が示されており、特に触媒をブタジエンの存在下で熟成することにより触媒活性が増加することが示されている。

【0004】 また、特公昭62-1404号、特公昭63-6444号、特公平1-16244号には希土類元素の重合溶媒への化合物の溶解性を高めることにより、触媒活性を高める方法が提案されている。さらに特公平4-2601号には周期律表第3 B族の金属の化合物、トリアルキルアルミニウムまたはアルミニウムハライドおよび有機ハロゲン誘導体からなる触媒系が1、3-ブタジエンの重合に、従来より高い活性を示すことが示されている。また、ポリマー・コミュニケーション (Polymer Communication 32 No17 p514 1991) には、ネオジウムの化合物やチタン等の遷移金属化合物とメチルアルミノオキシサンの2成分系を用いると重合活性が増加することが示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの従来の周期律表第3 B族の金属化合物を含む触媒系は、触媒あたりの活性が未だ充分ではなく、例えばコバルト化合物を主成分とする触媒系よりはるかに活性が低かった。また、従来の周期律表第3 B族の金属化合物を含む触媒系によって得られた重合体は、分子量分布が広くなり、耐磨耗性や反発弾性率が低下するという欠点があった。さらに、ネオジウム化合物や遷移金属化合物とアルミノオキシサンの2成分で重合する方法では、高価なアルミノオキシサンを多量に使用する必要があり、工業的には成り立たないものである。本発明は、上記の問題点を解決すべくなされたものであり、新規な触媒系を提供することを通じて、周期律表第3 B族の金属化合物を含む触媒系であっても、高価なアルミノオキシサンを多量に使用しなくても工業的に成立しうる程生産性が良く、かつ分子量分布の狭い重合体を得る共役ジオレフィンの重合法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(a) 周期律表第3 B族の金属化合物、(b)  $A1R^1R^2R^3$  で表される有機アルミニウム化合物、(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は同一または異なる炭化水素基であり、 $R^3$  は水素または炭化水素基であって、 $R^3$  は  $R^1$  または  $R^2$  と同一であってもよい。) (c) アルミノオキサン、(d) 少なくとも1個のハロゲン原子を有する化合物、から構成される触媒を用いて、共役ジオレフィンを重合することを特徴とする共役ジオレフィンの重合法に関するものである。

【0007】 まず、本発明の触媒成分について説明する。本発明の(a)成分である周期律表第3 B族の金属化合物を構成する金属は、周期律表第3 B族に属する原子番号21から103の元素の中から選ばれる金属である。好ましくは、ネオジウム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、ガドリニウムまたはこれらの混合物であり、更に好ましくは、ネオジウムである。

【0008】 本発明の周期律表第3 B族の金属化合物は、周期律表第3 B族の金属のカルボン酸塩、アルコキサイド、β-ジケトン錯体、リン酸塩または亜リン酸塩であり、この中でも、カルボン酸塩またはリン酸塩が好ましく、特にカルボン酸塩が好ましい。

【0009】 周期律表第3 B族の金属のカルボン酸塩としては、一般式 ( $R^4CO_2$ )、Mで表され (Mは周期律表第3 B族の金属である)、 $R^4$  は炭素数1~20の炭化水素置換基を示し、好ましくは飽和または不飽和のアルキル基であり、かつ直鎖状、分岐状または環状であり、カルボキシ基は1級、2級または3級の炭素原子に結合している。具体的には、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸およびパーサチック酸 (シェル化学の商品名

3

であって、カルボキシル基が3級炭素原子に結合しているカルボン酸である)等の塩が挙げられ、2-エチルヘキサン酸およびパーサチック酸の塩が好ましい。

【0010】周期律表第3B族の金属のアルコキサイドは、一般式(R<sup>4</sup>O)<sub>n</sub>Mで表されるもの(式中、MおよびR<sup>4</sup>は前記と同じである)であり、R<sup>4</sup>Oで表されるアルコキシ基の例として、2-エチルヘキシルアルコキシ、オレイルアルコキシ、ステアシルアルコキシ、フェノキシおよびベンジルアルコキシ基が挙げられる。この中でも好ましいのは、2-エチルヘキシルアルコキシおよびベンジルアルコキシ基である。

【0011】周期律表第3B族の金属のβ-ジケトン錯体としては、周期律表第3B族の金属のアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニトリルアセトン、バレリルアセトンおよびエチルアセチルアセトン錯体等が挙げられる。この中でも好ましいのは、アセチルアセトンおよびエチルアセチルアセトン錯体である。

【0012】周期律表第3B族の金属のリン酸塩または亜リン酸塩としては、周期律表第3B族の金属のリン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸等の塩が挙げられ、好ましい例としては、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸の塩が挙げられる。

【0013】以上例示した中でも特に好ましいのは、ネオジウムのリン酸塩またはネオジウムのカルボン酸塩であり、特にネオジウムの2-エチルヘキサン酸塩およびネオジウムのパーサチック酸塩等のカルボン酸塩が最も好ましい。

【0014】次に、本発明の(b)成分であるAlR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>で表される有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等が挙げられ、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアル

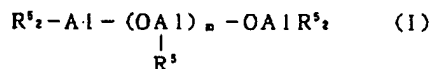
4

ミニウムハイドライドが好ましい。これらは2種以上の混合物であってもよい。

【0015】次に、本発明の(c)成分であるアルミノオキサンは、式(I)または式(II)で示される構造を有する化合物である。

【0016】

【化1】



【0017】

【化2】



【0018】(式中、R<sup>5</sup>は炭化水素基、mは2以上の整数である。)

【0019】式(I)または式(II)で表されるアルミノオキサンにおいて、R<sup>5</sup>で表される炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピルおよびブチル基等が挙げられ、好ましくは、メチルまたはエチル基であり、特に好ましくはメチル基である。また、mは、2以上、好ましくは5以上さらに好ましくは10~100の整数である。アルミノオキサンの具体例としては、メチルアルミノオキサン、エチルアルミノオキサン、プロピルアルミノオキサン、ブチルアルミノオキサンなどを挙げることができる。

【0020】次に、本発明の(d)成分である、少なくとも1個のハロゲン原子を有する化合物は、一般式AlX<sub>n</sub>R<sup>6</sup><sub>3-n</sub>(Xは塩素、臭素、フッ素及びヨウ素、R<sup>6</sup>は炭素原子数1~8個の炭化水素置換基、nは1~2の範囲の自然数を示す。)で表されるハロゲン化(アルキル)アルミニウム化合物または有機ハロゲン化合物である。

【0021】前記のAlX<sub>n</sub>R<sup>6</sup><sub>3-n</sub>で表されるハロゲン化(アルキル)アルミニウム化合物としては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジエチルアルミニウムフルオライド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロライド、ジ-イソブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウム-ジクロライド、エチルアルミニウム-ジクロライド、イソブチルアルミニウム-ジクロライド、セスキメチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、セスキイソブチルアルミニウムクロライド、アルミニウムトリクロライド、アルミニウムトリプロマイド、アルミニウムトリアイオダイド、アルミニウムトリフルオライドおよびこれらの混合物等が挙げられる。

【0022】前記の有機ハロゲン化合物としては、ベンゾイルクロライド、プロピオニルクロライド、ベンジルクロライド、ベンジリデンクロライド、tert-ブチルクロライド等の有機塩素化合物；ベンゾイルプロマイド、プロピオニルプロマイド、ベンジルプロマイド、ベンジリデンプロマイド、tert-ブチルプロマイド等の有機臭素化合物；メチルクロロホルメートまたはメチルプロモホルメート；クロロジフェニルメタンまたはクロロトリフェニルメタン等が挙げられる。

【0023】本発明で使用する触媒の量は、(a)成分を、100gの共役ジオレフィンモノマーに対し、0.0001~1.0ミリモルの量を用いるのがよい。0.0001ミリモル未満では重合活性の点から好ましくなく、1.0ミリモルを越えると触媒濃度が高くなり脱灰工程が必要になるからである。特に0.0005~0.1ミリモルの量を用いるのがさらに好ましい。また、触媒成分の割合はモル〔(c)成分においてはA1グラム原子〕比で、(a)成分対(b)成分が1:1~1:5000、好ましくは1:5~1:1000、更に好ましくは1:10~1:700、(a)成分対(c)成分が1:10~1:5000、好ましくは1:3~1:1000、更に好ましくは1:5~1:700、(a)成分対(d)成分が1:0.1~1:15、好ましくは1:0.5~1:8、更に好ましくは1:1~1:5、(b)成分対(c)成分が1:0.01~1:100、好ましくは1:0.03~1:50、更に好ましくは1:0.05~1:10である。これらの触媒量または触媒構成成分比の範囲外では、高活性な触媒として作用せず、また、分子量分布の狭い共役ジオレフィン重合体を得ることができない。

【0024】これらの触媒は、(a)、(b)、(c)及び(d)の各成分を別途混合するか、あるいは重合容器中の共役ジオレフィン（共役ジオレフィンと重合溶媒の混合液であっても良い）（以下、重合系という）に各触媒成分を逐次添加することにより調整される。各成分が混合された触媒は、重合に先立ち共役ジオレフィンの存在下、または不存在下で熟成することが触媒活性及び分子量分布を狭くするために好ましい。特に共役ジオレフィンの存在下で熟成することがさらに好ましい。

【0025】触媒の各成分の調製順序は、先ず(a)周期律表第3B族金属化合物を、(b)有機アルミニウム化合物または(c)アルミノオキサンのいずれかと最初に混合するように行うことが、触媒活性及び分子量分布を狭くするために特に好ましい。従って、例えば、(a)、(b)、(c)、(d)という順、(b)、(a)、(c)、(d)という順、(b)、(a)、(d)、(c)という順序等により逐次添加し混合することが可能である。また、(b)成分の一部を重合系に添加し、残りを熟成に用いる方法で使用してもよい。

【0026】触媒の熟成を共役ジオレフィンの存在下で

行う場合、共役ジオレフィンの使用量は、(a)成分に対し、モル比で通常は0.1以上、好ましくは1以上添加するのがよい。この場合、触媒の熟成を、重合系外で別途行う場合は、共役ジオレフィンの使用量を、(a)成分に対し、モル比で通常1000以下、特に500以下にするのが取扱上の面で好ましい。共役ジオレフィンが(a)成分に対しモル比で1000を越えると、実質的に重合が進行し、触媒の粘度が上昇し、重合系に添加するのが困難になるからである。尚、上記熟成に際し、触媒成分の全てを混合してから熟成する必要は必ずしも無く、例えば、(a)成分を含む2~3成分のみを熟成した後、共役ジオレフィンを重合系に添加し、次いで残りの2~1の触媒成分を添加してもよく、さらに、

(a)成分を含む2~3成分を逐次的に重合系に添加して熟成し、次いで残りの2~1成分を添加して重合を開始する方法であってもよい。

【0027】ここで熟成温度は0~100℃、好ましくは20~80℃である。0℃未満では十分に熟成が行われず、100℃を越えると触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こり好ましくない。熟成時間は、特に制限は無いが、通常は0.5分以上であれば充分であり、数日間は安定である。

【0028】本発明において使用される共役ジオレフィンは、一対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソブレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。この中でも、特に好ましく使われるものは1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエンである。さらにこれらの共役ジオレフィンの2種類以上を混合して用いてもよく、この場合は共重合体を得られる。

【0029】共役ジオレフィンの重合は、溶媒を用いて、または無溶媒下で行うことができる。溶媒を用いる場合の溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

【0030】ここで重合温度は、-30~150℃、好ましくは0~100℃である。重合反応は、回分法、連続法のいずれであってもよい。

【0031】目的の重合体は、重合反応が所定の重合率に達した後、公知の重合停止剤を重合系に加えて停止させ、次いで通常の方法に従い生成した重合体を分離、洗浄、乾燥して得ることができる。

【0032】本発明により得られる共役ジオレフィンの重合体は該重合体を、単独または他の合成ゴム若しくは天然ゴムとブレンドして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、ついでカーボンブラック等の充填剤、加硫剤、加硫促進剤その他通常の配合剤を加えて加硫し、タイヤ、ホース、ベルトその他の各種工業用品等の機械的特性及び耐磨耗性が要求されるゴム用途に使用される。また、他のゴムにブレンドして使用することもできる。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて、具体的に説明するが、本発明を限定するものではない。尚、実施例中の得られたポリブタジエンのマイクロ構造は赤外分光光度計を用いてモレロ法によって0.4g/dlの二硫化炭素溶液から求めた。東ソー(株)製GPC 8010システム(カラム:KF-800D+KF-805L\*2)を使ってポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)を求めて分子量の広がり・分子量分布(Mw/Mn)を計算した。測定条件は温度40℃、2g/lのテトラヒドロフラン溶液。溶媒および共役ジオレフィンモノマーはモレキュラーシーブ3Aで脱水して使用した。また、触媒溶液の調製に際して、各触媒成分の使用量は重合に使用する場合の15倍量で調製し、その触媒溶液の15分の1を重合に使用した。

【0034】【実施例1】容量50mlのフラスコを窒素で置換した後、室温にてジイソブチルアルミニウムハイドライド1.4, 25mmolを含むシクロヘキサン溶液9.5ml、1,3-ブタジエン1.5mmolを含むシクロヘキサン溶液1.31mlおよびネオジウム・パーサテイト(シェル化学(株)のパーサチックアシッドのネオジウム塩)0.15mmolを含むシクロヘキサン溶液1.5mlをこの順に添加し、攪拌下、室温で10分間熟成した。その後メチルアルミノオキサン0.75mmolを含むトルエン溶液0.38mlを添加し、10分間熟成し、次いでジエチルアルミニウムクロライド0.45mmolを含むシクロヘキサン溶液0.45mlを添加し、30分熟成し、触媒溶液を調製した。

【0035】容量1.5lのガラスオートクレーブを窒素で置換した後、シクロヘキサン700ml、液化ブタジエン140ml(87g)を導入し、上記触媒溶液の15分の1(0.88ml)を添加し、50℃で1時間重合した。重合後、2,6-ビス(tert-ブチル)-4-メチルフェノール(BHT)5%を含むメタノール溶液10mlを添加して反応を停止させ、次いで1lのメタノールで重合体を析出させ、ろ別し分離した後、40℃で真空乾燥した。重合時の各触媒成分の使用量と、得られた重合体の分析結果を表1に示す。

【0036】【実施例2~4】実施例1において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドとメチルアルミノオ

キサンの重合時の使用量を表1のように変えた以外は実施例1と同じ操作を繰り返し、触媒溶液を調製し、重合を行った。得られた重合体の分析結果も表1に示す。

【0037】【比較例1】実施例1において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにし、メチルアルミノオキサンを使用しない以外は実施例1と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表1に示す。比較例1でメチルアルミノオキサンを使用しないことにより、触媒活性が低く、分子量分布の広い重合体しか得られないことが分かる。

【0038】【比較例2】実施例1において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを使用せず、メチルアルミノオキサンの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにした以外は実施例1と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表1に示す。比較例2ではジイソブチルアルミニウムハイドライドを使用しないことにより、触媒活性著しく低いことが分かる。

【0039】【実施例5】実施例1において、各触媒成分の重合時の使用量を表1のように変えた以外は実施例1と同じ操作を繰り返し、触媒溶液を調製し、重合を行った。得られた重合体の分析結果も表1に示す。

【0040】【実施例6】触媒調整時の触媒成分の添加順序をメチルアルミノオキサン、1,3-ブタジエン、ネオジウムパーサテイト、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロライドとした以外は実施例3と同様に触媒溶液を調製し、重合を行った。得られた重合体の分析結果を表2に示す。

【0041】【比較例3】実施例6において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにし、メチルアルミノオキサンを使用しない以外は実施例6と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表2に示す。

【0042】【比較例4】実施例6において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを使用せず、メチルアルミノオキサンの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにした以外は実施例5と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表2に示す。

【0043】【実施例7】触媒調整時の触媒成分の添加順序をジイソブチルアルミニウムハイドライド、1,3-ブタジエン、ネオジウムパーサテイト、ジエチルアルミニウムクロライド、メチルアルミノオキサンとした以外は実施例3と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表3に示す。

【0044】【比較例5】実施例7において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを使用せず、メチルアルミノオキサンの重合時の使用量が1.0mmolとなる

ようにした以外は実施例7と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表3に示す。

【0045】〔実施例8〕ジエチルアルミニウムクロライドをターシャリーブチルクロライドに変えた以外は実施例3と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表4に示す。

【0046】〔実施例9〕ネオジウムパーサテイトをネオジウムオクトエートに変えた以外は実施例3と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表5に示す。

【0047】〔実施例10〕重合溶媒をシクロヘキサンからベンゼンに変えた以外は実施例9と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表6に示す。

【0048】〔比較例6〕実施例10において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにし、メチルアルミノオキサンを使用しない以外は実施例10と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を\*20

\*表6に示す。

【0049】〔比較例7〕実施例10において、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを使用せず、メチルアルミノオキシサンの重合時の使用量が1.0mmolとなるようにした以外は実施例10と同様にして、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表6に示す。

【0050】〔実施例11〕触媒調整時の1,3-ブタジエン及び重合時の1,3-ブタジエンをイソブレンに変えた以外は実施例9と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表7に示す。

【0051】〔実施例12〕実施例9において、重合時のモノマーとして1,3-ブタジエン140mlを1,3-ブタジエン70mlとイソブレン70mlの混合物に変えた以外は実施例9と同様に、触媒溶液を調製し重合を行った。得られた重合体の分析結果を表8に示す。尚、共重合体組成はH-NMR分析によって求めた。

【0052】

〔表1〕

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd·hr)	マイクロ構造			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> H (mmol)	BD (mmol)	NdV <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)			C	T	V		
実施例1	0.95	0.1	0.01	0.05	0.03	15.0	1500	96.5	2.3	1.2	10.1	6.3
実施例2	0.90	0.1	0.01	0.10	0.03	22.1	2210	96.6	2.2	1.2	12	5.7
実施例3	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	50.7	5070	97.2	1.7	1.1	27	3.2
実施例4	0.25	0.1	0.01	0.75	0.03	55.4	5540	97.4	1.6	1.0	49	2.7
実施例5	0.74	0.1	0.002	1.0	0.006	33.8	16900	97.7	1.3	0.9	32	2.5
比較例1	1.00	0.1	0.01	0	0.03	6.0	600	95.8	2.5	1.7	8.1	7.3
比較例2	0	0.1	0.01	1.00	0.03	0.3	30	97.3	1.3	1.4	70	2.3

【0053】

〔表2〕

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd·hr)	マイクロ構造			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	MAO (mmol)	BD (mmol)	NdV <sub>3</sub> (mmol)	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> H (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)			C	T	V		
実施例6	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	72.8	7280	96.6	2.0	1.5	34	2.8
比較例3	0	0.1	0.01	1.00	0.03	6.6	660	95.5	2.7	1.8	8.5	7.1
比較例4	1.00	0.1	0.01	0	0.03	0.6	60	97.2	1.8	1.0	60	2.5

【0054】

\* \* 【表3】

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd・hr)	マイクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al <sup>i</sup> -Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	NdV <sub>2</sub> (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)	MAO (mmol)							
実施例7	0.50	0.1	0.01	0.03	0.50	43.8	4380	97.5	1.5	1.0	29	3.5
比較例1	1.00	0.1	0.01	0.03	0	6.0	600	95.8	2.5	1.7	8.1	7.3
比較例5	0	0.1	0.01	0.03	1.00	0.1	10	96.1	2.5	1.5	6.3	19.0

【0055】

※ ※ 【表4】

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd・hr)	マイクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al <sup>i</sup> -Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	NdV <sub>2</sub> (mmol)	MAO (mmol)	t-BuCl (mmol)							
実施例8	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	50.9	5090	97.2	1.8	1.0	30	3.7

【0056】

★ ★ 【表5】

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd・hr)	マイクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al <sup>i</sup> -Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>2</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)							
実施例9	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	40.3	4030	97.0	2.0	1.0	25	4.0

【0057】

☆ ☆ 【表6】

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	重合活性 (g/mol-Nd・hr)	マイクロ構造 C T V			Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al <sup>i</sup> -Bu <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>2</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)							
実施例10	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	30.0	3000	96.8	2.2	1.0	19	3.0
比較例6	1.00	0.1	0.01	0	0.03	4.0	400	95.5	2.6	1.9	6	5.5
比較例7	0	0.1	0.01	1.00	0.03	0.1	10	96.9	1.6	1.5	45	3.0

【0058】

【表7】



13

14

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)			
実施例 11	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	35.2	20	3.5

【0059】

\* \* 【表8】

	触媒成分組成					重合体 収量 (g)	共重合体組成 (%)		Mn ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>2</sub> H (mmol)	BD (mmol)	Nd(Oct) <sub>3</sub> (mmol)	MAO (mmol)	AlEt <sub>2</sub> Cl (mmol)		ブタジエン	イソブレン		
実施例 12	0.50	0.1	0.01	0.50	0.03	33.3	74	26	25	4.0

【0060】〔表中の記号の説明〕 Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>H：ジイソブチルアルミニウムハイドライド、BD：1，3ブタジエン、NdV<sub>3</sub>：ネオジウムバーサテイト、Nd(Oct)<sub>3</sub>：ネオジウムオクトエート、MAO：メチルアルミノオキサン、AlEt<sub>2</sub>Cl：ジエチルアルミニウムクロライド、*i*-BuCl：*i*-ブチルクロライド  
C：シス-1，4構造の割合(%)、T：トランス-1，4構造の割合(%)、V：ビニル-1，2構造の割合(%)

合(%)、Mn：数平均分子量、Mw：重量平均分子量  
【0061】

【発明の効果】本発明の共役ジオレフィンの重合方法によれば、本発明の新規な触媒系を用いることにより、周期律表第3B族金属化合物を用いても触媒活性が高いため、脱灰の必要がなく、また分子量分布の狭い重合体を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小谷 主税  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内